



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

S.N. 10/099,953  
2 of 4  
Buch, Stuart et al.  
(703) 205-8000  
Att. Doh. 1517-138A

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 4月26日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-129757

[ ST.10/C ]:

[ JP2001-129757 ]

出 願 人

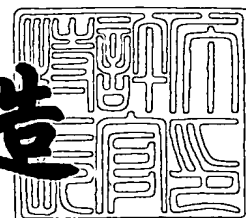
Applicant(s):

理学電機工業株式会社

2002年 2月 8日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3005693

【書類名】 特許願

【整理番号】 5359

【提出日】 平成13年 4月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 23/223

【発明の名称】 蛍光X線分析用の油試料の調製

【請求項の数】 16

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府高槻市赤大路町 1 4 番 8 号 理学電機工業株式会  
社内

    【氏名】 鮎川 保弘

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府高槻市赤大路町 1 4 番 8 号 理学電機工業株式会  
社内

    【氏名】 小野 恵

【特許出願人】

    【識別番号】 000250351

    【氏名又は名称】 理学電機工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100087941

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 杉本 修司

【選任した代理人】

    【識別番号】 100086793

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 野田 雅士

【選任した代理人】

    【識別番号】 100112829

    【弁理士】

【氏名又は名称】 堤 健郎

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001- 98779

【出願日】 平成13年 3月30日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012793

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9911693

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 蛍光 X 線分析用の油試料の調製

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 油試料に含まれる硫黄分を蛍光 X 線分析するために前記油試料を調製する方法に用いる液体触媒であって、

溶媒に硝酸銀を溶解させた硝酸銀溶液と、前記溶媒に酢酸ナトリウムを溶解させた酢酸ナトリウム溶液との混合溶液から、銀メルカプチドと、電磁波または粒子線を照射して沈殿させた硫化銀を含む銀化合物および銀とをろ過により除去した液体触媒。

【請求項 2】 請求項 1 において、

前記油試料が石油製品もしくはその原料となる石油半製品または炭素数 1 ないし 8 のアルコールであり、

前記溶媒が、触媒用の、石油製品もしくはその原料となる石油半製品または炭素数 1 ないし 8 のアルコールである液体触媒。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の液体触媒を製造する方法であって、

溶媒に硝酸銀を溶解させた硝酸銀溶液と、前記溶媒に酢酸ナトリウムを溶解させた酢酸ナトリウム溶液とを混合して銀メルカプチドを生成させ、

その混合溶液に第 1 のろ過を行って前記銀メルカプチドを除去し、

電磁波または粒子線を照射して硫化銀を含む銀化合物および銀を沈殿させ、

第 2 のろ過を行って前記銀化合物および銀を除去し、

窒素ガスを流入させて溶存酸素を除去し、

酸化防止のためにアルデヒド、アンモニアまたは硝酸を添加する液体触媒の製造方法。

【請求項 4】 請求項 3 において、

前記油試料が石油製品もしくはその原料となる石油半製品または炭素数 1 ないし 8 のアルコールであり、

前記溶媒が、触媒用の、石油製品もしくはその原料となる石油半製品または炭素数 1 ないし 8 のアルコールであり、

前記電磁波または粒子線が、銀の L 吸収端波長よりも長波長側でかつ硫黄の吸

収端波長を含むX線であり、

前記アルデヒドがホルムアルデヒド、アセトアルデヒドまたはベンズアルデヒドである液体触媒の製造方法。

【請求項5】 請求項1に記載の液体触媒を製造するための装置であって、前記硫化銀を含む銀化合物および銀を沈殿させるために、前記混合溶液に前記電磁波または粒子線を照射する触媒精製用線源を備えた液体触媒の製造装置。

【請求項6】 請求項5において、前記触媒精製用線源が、銀のL吸収端波長よりも長波長側でかつ硫黄の吸収端波長を含むX線を照射する触媒精製用X線源である液体触媒の製造装置。

【請求項7】 油試料に含まれる硫黄分を蛍光X線分析するために前記油試料を調製する方法であって、

請求項1に記載の液体触媒に窒素ガスを流入させて溶存酸素を除去し、その液体触媒を、試料ホルダに採取した前記油試料に添加して攪拌し、その攪拌された溶液に電磁波または粒子線を照射して硫化銀を含む銀化合物および銀を沈殿させ、

さらに、アンモニア、アルデヒドまたは硝酸を添加して硫化銀を含む硫黄化合物以外の銀化合物および銀を溶解させることにより、硫化銀を含む硫黄化合物を前記試料ホルダの底部の窓上に沈殿物として残す油試料の調製法。

【請求項8】 請求項7において、前記油試料が石油製品もしくはその原料となる石油半製品または炭素数1ないし8のアルコールであり、

前記液体触媒における溶媒が、触媒用の、石油製品もしくはその原料となる石油半製品または炭素数1ないし8のアルコールであり、

前記攪拌された溶液に照射する電磁波または粒子線が、銀のL吸収端波長よりも長波長側でかつ硫黄の吸収端波長を含むX線である油試料の調製法。

【請求項9】 請求項7に記載の調製法を用いて油試料に含まれる硫黄分を分析するための蛍光X線分析装置であって、

前記電磁波または粒子線を前記攪拌された溶液に上方から照射する前処理用線源と、

1 次 X 線を前記試料ホルダの底部の窓に下方から照射する分析用 X 線源とを備えた蛍光 X 線分析装置。

【請求項 1 0】 請求項 8 に記載の調製法を用いて油試料に含まれる硫黄分を分析するための蛍光 X 線分析装置であって、

前記銀の L 吸収端波長よりも長波長側でかつ硫黄の吸収端波長を含む X 線を前記攪拌された溶液に上方から照射する前処理用 X 線源と、

1 次 X 線を前記試料ホルダの底部の窓に下方から照射する分析用 X 線源とを備えた蛍光 X 線分析装置。

【請求項 1 1】 請求項 1 0 において、

前記前処理用 X 線源の照射する X 線が、硫黄の吸収端波長に単色化された X 線である蛍光 X 線分析装置。

【請求項 1 2】 油試料に含まれる硫黄分を蛍光 X 線分析するために前記油試料を調製する方法であって、

溶媒に硝酸銀を溶解させた硝酸銀溶液と、前記溶媒に酢酸ナトリウムを溶解させた酢酸ナトリウム溶液とを、試料ホルダに採取した前記油試料に液体触媒として添加して攪拌し、

その攪拌された溶液に電磁波または粒子線を照射して、硫化銀を含む銀化合物および銀を前記試料ホルダの底部の窓上に沈殿させる油試料の調製法。

【請求項 1 3】 請求項 1 2 において、

前記油試料が石油製品もしくはその原料となる石油半製品または炭素数 1 ないし 8 のアルコールであり、

前記溶媒が触媒用の炭素数 1 ないし 8 のアルコールであり、

前記攪拌された溶液に照射する電磁波または粒子線が、銀の L 吸収端波長よりも長波長側でかつ硫黄の吸収端波長を含む X 線である油試料の調製法。

【請求項 1 4】 請求項 1 3 において、

前記攪拌された溶液に照射する X 線が、硫黄の吸収端波長に単色化された X 線である油試料の調製法。

【請求項 1 5】 油試料に含まれる硫黄分を分析するための蛍光 X 線分析方法であって、

溶媒に硝酸銀を溶解させた硝酸銀溶液と、前記溶媒に酢酸ナトリウムを溶解させた酢酸ナトリウム溶液とを、試料ホルダに採取した前記油試料に液体触媒として添加して攪拌し、

前記試料ホルダの底部の窓に下方から 1 次 X 線を照射して、硫化銀を含む銀化合物および銀を前記窓上に沈殿させるとともに、発生する蛍光 X 線の強度を測定する蛍光 X 線分析方法。

【請求項 1 6】 請求項 1 5 において、

前記油試料が石油製品もしくはその原料となる石油半製品または炭素数 1 ないし 8 のアルコールであり、

前記溶媒が触媒用の炭素数 1 ないし 8 のアルコールである蛍光 X 線分析方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、油試料に含まれる硫黄分を蛍光 X 線分析するための油試料の調製法等に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

例えば、プロパン、ブタン、ガソリン、灯油、軽油等の石油製品、または、石油製品の原料となる石油半製品（基材油とも呼ばれる。LN、MN、HN、ケロシン、ソルベントケロシン、LGO、MGO、HGO等）には、さまざまな形態で S が存在している。その代表的な例としては、 $H_2S$ 、 $R-SH$ 、 $R-S-R$ 、 $R-S-S-R$ 、チオフェン、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェンなどがあり（R はアルキル基）、油の沸点留分の違いによって、それぞれに含まれる S の形態も変化する。このような油の S について蛍光 X 線分析する場合には、試料が液体であることから、従来、油試料を液体試料ホルダに充填し、その試料窓をフィルム（窓材）で覆って、He 雰囲気下で 1 次 X 線を照射して分析している。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】

このとき、He やフィルムに S の蛍光 X 線が吸収されるので、油試料をそのま

ま測定する従来の方法では、Sが微量すなわち蛍光X線が微弱な場合に十分対応できず、Sの定量濃度範囲は数10ppm～%のオーダーの範囲であり、定量下限値として2～3ppm程度の分析が限界とされてきた。また、蛍光X線分析以外の微量電量滴定法等によっても、実際には定量下限値として100ppb程度の分析が限界である。これでは、最近の厳しい品質管理等のための微量Sの分析に、十分に対応できない。

## 【0004】

本発明は前記従来の問題に鑑みてなされたもので、油試料に含まれるSを沈降させて10～30ppb程度の定量下限で蛍光X線分析するための油試料の調製法等を提供することを目的とする。

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために、本願第1の発明は、油試料に含まれる硫黄分を蛍光X線分析するために前記油試料を調製する方法に用いる液体触媒であって、溶媒に硝酸銀を溶解させた硝酸銀溶液と、前記溶媒に酢酸ナトリウムを溶解させた酢酸ナトリウム溶液との混合溶液から、銀メルカプチドと、電磁波または粒子線を照射して沈殿させた硫化銀を含む銀化合物および銀とをろ過により除去したものである。

## 【0006】

油試料に含まれる微量Sを蛍光X線分析するためには、試薬を用いてSを抽出、濃縮する必要が生じてくるが、10ppb程度の極微量になると、調製に用いる市販の試薬に不純物として含まれるSも無視できなくなることが、発明者は見いだした。そこで、10ppb程度の極微量Sの分析にも支障がないように、上述のようにSをほぼ完全に除去した液体触媒を本願第1の発明とした。

## 【0007】

本願第1の発明の液体触媒を用いて油試料を調製し、Sについて蛍光X線分析すれば、液体触媒に含まれる不純物のSが問題となることなく、10ppb程度の極微量Sの分析が可能となる。この液体触媒は、石油製品もしくはその原料となる石油半製品または炭素数1ないし8のアルコールである油試料に好適に用



いられ、その場合、前記溶媒が、触媒用の、石油製品もしくはその原料となる石油半製品または炭素数 1 ないし 8 のアルコールであることが好ましい。なお、本願では、分析対象の油試料が石油製品もしくはその原料となる石油半製品または炭素数 1 ないし 8 のアルコールである場合もあるため、それと区別するために、液体触媒の製造に溶媒として用いるものを、触媒用石油製品、触媒用石油半製品または触媒用アルコールと呼ぶ。また、銀化合物とは、無機銀化合物と有機銀化合物の両方を指す。

## 【 0 0 0 8 】

本願第 2 の発明は、前記本願第 1 の発明の液体触媒を製造する方法であって、以下の手順に従う。まず、溶媒に硝酸銀を溶解させた硝酸銀溶液と、前記溶媒に酢酸ナトリウムを溶解させた酢酸ナトリウム溶液とを混合して銀メルカプチドを生成させる。次に、その混合溶液に第 1 のろ過を行って前記銀メルカプチドを除去する。次に、電磁波または粒子線を照射して硫化銀を含む銀化合物および銀を沈殿させる。次に、第 2 のろ過を行って前記銀化合物および銀を除去する。次に、窒素ガスを流入させて溶存酸素を除去する。最後に、酸化防止のためにアルデヒド、アンモニアまたは硝酸を添加する。

## 【 0 0 0 9 】

本願第 2 の発明の製造方法によれば、前記本願第 1 の発明の液体触媒を製造することができ、さらにその酸化を防止するので保存による性能劣化を低減できる。この液体触媒の製造方法は、油試料が石油製品もしくはその原料となる石油半製品または炭素数 1 ないし 8 のアルコールである場合に好適に用いられ、その場合、前記溶媒が、触媒用の、石油製品もしくはその原料となる石油半製品または炭素数 1 ないし 8 のアルコールであり、前記アルデヒドがホルムアルデヒド、アセトアルデヒドまたはベンズアルデヒドであることが好ましい。また、前記電磁波または粒子線としては、銀の L 吸収端波長よりも長波長側でかつ硫黄の吸収端波長を含む X 線を用いることができる。

## 【 0 0 1 0 】

本願第 3 の発明は、前記本願第 1 の発明の液体触媒を製造するための装置であって、前記硫化銀を含む銀化合物および銀を沈殿させるために、前記混合溶液に

前記電磁波または粒子線を照射する触媒精製用線源を備える。

【 0 0 1 1 】

本願第 3 の発明の製造装置によれば、前記本願第 1 の発明の液体触媒を製造するにあたって、前記混合溶液に前記電磁波または粒子線を照射して前記硫化銀を含む銀化合物および銀を沈殿させることができる。ここで、触媒精製用線源を、銀の L 吸収端波長よりも長波長側でかつ硫黄の吸収端波長を含む X 線を照射する触媒精製用 X 線源とすることができる。

【 0 0 1 2 】

本願第 4 の発明は、油試料に含まれる硫黄分を蛍光 X 線分析するために前記油試料を調製する方法であって、以下の手順に従う。まず、前記本願第 1 の発明の液体触媒に窒素ガスを流入させて溶存酸素を除去する。次に、その液体触媒を、試料ホルダに採取した前記油試料に添加して攪拌する。次に、その攪拌された溶液に電磁波または粒子線を照射して硫化銀を含む銀化合物および銀を沈殿させる。そしてさらに、アンモニア、アルデヒドまたは硝酸を添加して硫化銀を含む硫黄化合物以外の銀化合物および銀を溶解させることにより、硫化銀を含む硫黄化合物を前記試料ホルダの底部の窓上に沈殿物として残す。

【 0 0 1 3 】

本願第 4 の発明の調製法によれば、前記本願第 1 の発明による S をほぼ完全に除去した液体触媒を用いて、油試料に含まれる S を抽出、沈降させて、濃縮するので、測定に十分な強度の蛍光 X 線が得られ、10 p p b 程度の極微量 S の分析ができる。この油試料の調製法は、石油製品もしくはその原料となる石油半製品または炭素数 1 ないし 8 のアルコールである油試料に好適に用いられ、その場合、前記液体触媒における溶媒が、触媒用の、石油製品もしくはその原料となる石油半製品または炭素数 1 ないし 8 のアルコールであることが好ましい。また、前記電磁波または粒子線としては、銀の L 吸収端波長よりも長波長側でかつ硫黄の吸収端波長を含む X 線を用いることができる。

【 0 0 1 4 】

本願第 5 の発明は、前記本願第 4 の発明の調製法を用いて油試料に含まれる硫黄分を分析するための蛍光 X 線分析装置であって、前記電磁波または粒子線を前

記攪拌された溶液に上方から照射する前処理用線源と、1次X線を前記試料ホルダの底部の窓に下方から照射する分析用X線源とを備える。

## 【0015】

本願第5の発明の蛍光X線分析装置によれば、前記本願第4の発明にかかる調製（前処理）のための電磁波または粒子線の照射と、調製された油試料の分析のための1次X線の照射を、1台の装置で行うことができる。したがって、簡単な構成で、10ppb程度の極微量Sの分析ができる。この蛍光X線分析装置は、石油製品もしくはその原料となる石油半製品または炭素数1ないし8のアルコールである油試料に好適に用いられ、その場合、前記液体触媒における溶媒が、触媒用の、石油製品もしくはその原料となる石油半製品または炭素数1ないし8のアルコールであることが好ましい。また、前記電磁波または粒子線としては、銀のL吸収端波長よりも長波長側でかつ硫黄の吸収端波長を含むX線や、硫黄の吸収端波長に単色化されたX線を用いることができる。

## 【0016】

本願第6の発明は、油試料に含まれる硫黄分を蛍光X線分析するために前記油試料を調製する方法であって、以下の手順に従う。まず、溶媒に硝酸銀を溶解させた硝酸銀溶液と、前記溶媒に酢酸ナトリウムを溶解させた酢酸ナトリウム溶液とを、試料ホルダに採取した前記油試料に液体触媒として添加して攪拌する。次に、その攪拌された溶液に電磁波または粒子線を照射して、硫化銀を含む銀化合物および銀を前記試料ホルダの底部の窓上に沈殿させる。

## 【0017】

本願第6の発明の調製法においても、油試料に含まれるSを抽出、沈降させて、濃縮するので、測定に十分な強度の蛍光X線が得られるが、前記本願第4の発明の調製法とは異なり、試薬に含まれるSの除去および硫黄化合物以外の沈殿物の再溶解を行わない。したがって、定量下限が30ppb程度になるものの、やはり極微量Sの分析ができ、しかも迅速、簡便に調製ができる。この油試料の調製法は、石油製品もしくはその原料となる石油半製品または炭素数1ないし8のアルコールである油試料に好適に用いられ、その場合、前記液体触媒における溶媒が触媒用の炭素数1ないし8のアルコールであることが好ましい。また、前記

電磁波または粒子線としては、銀のL吸収端波長よりも長波長側でかつ硫黄の吸収端波長を含むX線や、硫黄の吸収端波長に単色化されたX線を用いることができる。

## 【 0 0 1 8 】

本願第7の発明は、油試料に含まれる硫黄分を分析するための蛍光X線分析方法であって、以下の手順に従う。まず、溶媒に硝酸銀を溶解させた硝酸銀溶液と、前記溶媒に酢酸ナトリウムを溶解させた酢酸ナトリウム溶液とを、試料ホルダに採取した前記油試料に液体触媒として添加して攪拌する。次に、前記試料ホルダの底部の窓に下方から1次X線を照射して、硫化銀を含む銀化合物および銀を前記窓上に沈殿させるとともに、発生する蛍光X線の強度を測定する。

## 【 0 0 1 9 】

本願第7の発明の蛍光X線分析方法によれば、従来の下面照射の蛍光X線分析装置を用いて、前記本願第6の発明にかかる調製（前処理）のためのX線の照射と、調製された油試料の分析のための1次X線の照射を同時に行うことができる。したがって、迅速、簡単に30ppb程度の極微量Sの分析ができる。この蛍光X線分析方法是、石油製品もしくはその原料となる石油半製品または炭素数1ないし8のアルコールである油試料に好適に用いられ、その場合、前記液体触媒における溶媒が触媒用の炭素数1ないし8のアルコールであることが好ましい。

## 【 0 0 2 0 】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の第1実施形態である油試料の調製法（前記本願第4の発明に対応する）について説明する。この調製法は、石油製品、半製品、炭素数1ないし8のアルコール等の油試料に含まれる硫黄分を蛍光X線分析するために前記油試料を調製する方法であって、液体触媒を用いる。この液体触媒は、前記本願第1の発明に対応する実施形態であり、溶媒に硝酸銀を溶解させた硝酸銀溶液と、前記溶媒に酢酸ナトリウムを溶解させた酢酸ナトリウム溶液との混合溶液から、銀メルカプチドと、電磁波または粒子線を照射して沈殿させた硫化銀を含む銀化合物および銀とをろ過により除去したものである。

## 【 0 0 2 1 】

最初に、この液体触媒の製造について、図1のフローチャートにしたがって説明する。この製造方法は、前記本願第2の発明に対応する実施形態であり、まず、溶媒に硝酸銀を溶解させた硝酸銀溶液と、前記溶媒に酢酸ナトリウムを溶解させた酢酸ナトリウム溶液とを混合して銀メルカプチドを生成させる。油試料が石油製品もしくはその原料となる石油半製品または炭素数1ないし8のアルコールである場合には、溶媒が、触媒用の、石油製品もしくはその原料となる石油半製品または炭素数1ないし8のアルコールであることが好ましく、溶媒と油試料が同種であること、例えば石油製品である油試料に対しては同じ石油製品である溶媒を用いることがさらに好ましい。ここでは、入手の容易なイソプロパノールを溶媒として用い、硝酸銀2.1gを水1mlに溶解させたものを、イソプロパノールで全量を500mlにメスアップし（ステップ1による溶液A）、酢酸ナトリウム0.4gを水0.5mlに溶解させたものを、イソプロパノールで全量を500mlにメスアップし（ステップ2による溶液B）、溶液Aと溶液Bを常温で混合して、銀メルカプチド（白色の浮遊物）を生成させる（ステップ3）。

#### 【0022】

なお、溶媒である触媒用アルコールとして、イソプロパノール等の市販のアルコールを用い、これには必ず水が含まれるが、その水分の量が少ないと硝酸銀や酢酸ナトリウムが溶解しにくいので、上述のように、いったん水に溶解させてからイソプロパノール等に溶解させるのが好ましい。

#### 【0023】

次に、混合溶液に第1のろ過を行って前記銀メルカプチドを除去する。ここでは、0.45 $\mu$ mのミリポアフィルターでろ過する（ステップ4）。これにより、イソプロパノール、硝酸銀および酢酸ナトリウムに不純物として含まれるSのうち、比較的抽出されやすいもの（反応しやすいもの）が除去される。

#### 【0024】

次に、電磁波または粒子線を照射して硫化銀を含む銀化合物および銀を沈殿させる。このとき電磁波または粒子線の照射に用いる装置が、前記本願第3の発明に対応する実施形態である。ここでは、試料に上方から1次X線を照射する、従来のいわゆる上面照射の蛍光X線分析装置を用いて、硫黄の吸収端波長（5.0

18 Å) を含むX線を混合溶液 15 ml に上方から1時間照射した後静置し、硫化銀を含む銀化合物および銀を沈殿させる(ステップ5)。すなわち、Sに吸収されやすいX線を含む前記1次X線の照射により、前記不純物として含まれるSのうち未反応であったものを反応させ、硫化銀を主とする銀化合物(無機、有機の両方)に変化させて沈殿させる。この際、他の不純物例えばClも塩化銀として沈殿するほか、酸化銀等の銀化合物(無機、有機の両方)および銀が沈殿するが、照射するX線を、銀のL吸収端波長(3.7 Å)よりも長波長側でかつ硫黄の吸収端波長を含むX線とすると、酸化銀や銀の生成が抑制されるので、効率よく、硫黄を含む銀化合物(主として硫化銀)を沈殿させることができる。照射する電磁波または粒子線として、高強度のシンクロトロン放射光等を用いれば、短時間に処理できる。また、下方から照射すると、沈殿物が障害となって電磁波または粒子線が混合溶液内部に到達しにくくなり、反応が緩慢になるおそれがあるので、照射は、上方または側方からが好ましい。

#### 【0025】

次に、第2のろ過を行って前記沈殿した硫化銀を含む銀化合物および銀を除去する。ここでは、0.45 μmのミリポアフィルターでろ過する(ステップ6)。これにより、前記不純物として含まれるSのうち、ステップ3, 4で除去できなかったものが硫黄を含む銀化合物(主として硫化銀)として除去されるとともに、前記塩化銀、酸化銀等の銀化合物および銀も除去される。

#### 【0026】

次に、窒素ガスを流入させて溶存酸素を除去する。ここでは、20分間バブリングする(ステップ7)。最後に、酸化防止のためにアルデヒド、アンモニアまたは硝酸(複数種類を併用してもよい)を添加する。溶媒として、触媒用の、石油製品もしくはその原料となる石油半製品または炭素数1ないし8のアルコールを用いる場合には、酸化防止のためのアルデヒドは、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドまたはベンズアルデヒドであることが好ましい。ここでは、ベンズアルデヒド10 mlを添加する(ステップ8)。ステップ7, 8により、液体触媒(具体的には銀)の酸化が防止されるので、保存(ステップ9)による性能劣化を低減できる。なお、酸化反応をより抑制するために、冷暗所で保存することが

好ましい。

【0027】

さて、本実施形態の油試料の調製法では、以上のようにして製造した液体触媒を用いて、図2のフローチャートのように以下の手順に従う。まず、液体触媒に窒素ガスを流入させて溶存酸素を除去する。これは、保存中に溶存した酸素によって後に酸化銀が生じるのを防ぐためである。ここでは、20分間バブリングする（ステップ1）。

【0028】

次に、その液体触媒を、試料ホルダに採取した油試料に添加して攪拌する。ここでは、油試料5mlを試料ホルダに採取し（ステップ2）、液体触媒2mlを添加して攪拌する（ステップ3）。この試料ホルダ11は、図3に断面で示すように、円筒状で、上部および底部に脱着可能でX線透過性の窓（フィルム）13，12を有している。また、この試料ホルダ11は、前述した液体触媒製造の際の容器として用いることもできる。

【0029】

次に、その攪拌された溶液に電磁波または粒子線を照射して硫化銀を含む銀化合物および銀を沈殿させる。ここで、図3に示す蛍光X線分析装置を用いる。この装置は、前記本願第5の発明に対応する実施形態であって、前記電磁波または粒子線として硫黄の吸収端波長に単色化されたX線4を前記攪拌された溶液15，16に上方から照射する前処理用X線源1と、1次X線6を前記試料ホルダ11の底部の窓12に下方から照射するX線管等の分析用X線源5と、調製された油試料から発生する蛍光X線7を検出する検出手段8とを備える。

【0030】

前処理用X線源1は、硫黄の吸収端波長を含むX線を発生するX線管2と、そのX線管2から発生したX線を分光して、硫黄の吸収端波長に単色化されたX線4を発生する分光素子3とを有する。単色化は、分光素子によらず、ターゲット材にX線管からのX線を照射して蛍光X線を発生させる2次ターゲット方式によってもよい。K、Ca、Ru、Rh等を含む2次ターゲット材が望ましい。検出手段8は、蛍光X線7からSの蛍光X線を分光する分光素子9と、その分光された

Sの蛍光X線の強度を測定する検出器10とを有する。試料ホルダ11は、その底部の窓12に対応した孔を有する試料台14の上に載置される。

#### 【0031】

この装置を用いて、攪拌された溶液15、16に電磁波または粒子線4を照射して硫化銀を含む銀化合物および銀を沈殿させる。ここでは、硫黄の吸収端波長に単色化されたX線4を攪拌された溶液15、16に上方から30分照射する（図2のステップ4）。すなわち、Sに吸収されやすいX線4の照射により、油試料16に含まれるSを反応させ、硫化銀を主とする銀化合物（無機、有機の両方）に変化させて沈殿させる。

#### 【0032】

この際、他に油試料16に含まれる例えばClも塩化銀として沈殿するほか、酸化銀等の銀化合物（無機、有機の両方）および銀が沈殿する。このように、硫黄を含まない銀化合物および銀が沈殿したままであると、分析時に散乱線が発生したり、Sの蛍光X線を吸収したりして、微量Sの正確な分析の妨げとなるので、次述の手順で溶解させるが、その溶解を短時間で行うためには、沈殿は少ない方が好ましい。そのために、ここでは、特にSを効率的に反応させるべく、硫黄の吸収端波長に単色化されたX線4を照射する。次善策として、単色化されていなくても、銀のL吸収端波長よりも長波長側でかつ硫黄の吸収端波長を含むX線を照射してもよい。また、前述したように、下方から照射すると、沈殿物が障害となって電磁波または粒子線が溶液15、16内部に到達しにくくなり、反応が緩慢になるおそれがあるので、照射は、上方または側方からが好ましく、ここでは上方から照射する。

#### 【0033】

ただし、例えば、試料に下方から1次X線を照射する、従来のいわゆる下面照射の蛍光X線分析装置（図3において、前処理用X線源1を取り去った装置）を用いて、この油試料の調製と後の分析を簡便に行うこともできる。この場合には、分析用X線源5を前処理用X線源1として兼用し、硫黄の吸収端波長を含むX線である1次X線6を溶液15、16に下方から照射して、硫化銀を含む銀化合物および銀を沈殿させる。



## 【 0 0 3 4 】

次に、さらに、アンモニア、アルデヒドまたは硝酸（複数種類を併用してもよい）17を添加して硫化銀を含む硫黄化合物以外の銀化合物および銀を溶解させることにより、硫化銀を含む硫黄化合物18を試料ホルダ11の底部の窓12上に沈殿物として残す。ここでは、ベンズアルデヒド17を添加して20時間程度恒温（30℃）状態で静置することにより、適度の対流を起こして硫化銀を含む硫黄化合物以外の沈殿物を溶解させる。静置に20時間程度を要するのは、硫黄を含まない銀化合物および銀が多く沈殿した場合であって、硫黄の吸収端波長に単色化されたX線4を照射した場合のように、硫黄を含まない銀化合物および銀が少ない場合には、もっと短時間でよい。これにより、硫化銀を主として含む硫黄化合物18を試料ホルダ11の底部の窓12上に沈殿物として残す（図2のステップ5）。この状態の硫化銀を主として含む硫黄化合物18を蛍光X線分析用の試料とする。

## 【 0 0 3 5 】

すなわち、ステップ4で用いた、図3の蛍光X線分析装置または従来の下面照射の蛍光X線分析装置を続けて用いて、試料ホルダ11の底部の窓12に向けて下方から1次X線6を照射し、沈殿物として残った硫化銀を含む硫黄化合物18から発生するSの蛍光X線7の強度を測定する。このようにすれば、調製（前処理）のための電磁波または粒子線（ここでは、硫黄の吸収端波長に単色化されたX線4、または硫黄の吸収端波長を含むX線6）の照射と、調製された油試料の分析のための1次X線6の照射を、1台の装置で行うことができる。

## 【 0 0 3 6 】

図4は、液体触媒の製造に従来の上面照射の蛍光X線分析装置を用い、油試料の調製と分析に従来の下面照射の蛍光X線分析装置を用いて、本実施形態の調製法でSの標準値がそれぞれ0, 25, 50, 75, 100ppbである5種の標準油試料を調製し、S濃度を分析することにより、作成した検量線である。Sが数10ppbレベルの極微量であるにもかかわらず、きわめて直線性の高い検量線が作成できる。そして、DBDS（ $C_4H_9-S-S-C_4H_9$ ）をイソプロピルアルコールで希釈してS濃度を50ppbに調製したものを油試料として用意し

、標準油試料と同様に本実施形態の調製法で調製したものを試料ホルダ10個分（ $n=1\sim10$ ）作製し、前記検量線を適用してS濃度を分析した結果を表1に示す。これによれば、 $\sigma$ 値が5.1478、CV値が9.61と、Sが50ppb（0.05ppm）レベルの極微量であるにもかかわらず、十分な繰り返し精度が得られることが分かる。

【0037】

【表1】

試料名	DBDS / イソプロピルアルコール希釈
n = 1	49.9
n = 2	54.1
n = 3	46.2
n = 4	53.3
n = 5	52.2
n = 6	61.9
n = 7	46.1
n = 8	57.5
n = 9	57.2
n = 10	57.4
ave	53.6
$\sigma$	5.1478
CV%	9.61
調製値(ppb)	50
測定日	2001/3/9

【0038】

以上のように、第1実施形態の油試料の調製法によれば、Sをほぼ完全に除去した液体触媒15を用いて、油試料16に含まれるSを、硫化銀を含む硫黄化合物18として抽出、沈降させて、濃縮するので、10ppb程度の極微量Sの分析ができる。

【0039】

次に、本発明の第 2 実施形態である蛍光 X 線分析方法（前記本願第 7 の発明に対応する）について、図 5 のフローチャートにしたがって説明する。この蛍光 X 線分析方法は、前記本願第 6 の発明に対応する油試料の調製法の実施形態を含む。この蛍光 X 線分析方法では、まず、溶媒に硝酸銀を溶解させた硝酸銀溶液と、前記溶媒に酢酸ナトリウムを溶解させた酢酸ナトリウム溶液とを、試料ホルダに採取した前記油試料に液体触媒として添加して攪拌する。油試料が石油製品もしくはその原料となる石油半製品または炭素数 1 ないし 8 のアルコールである場合には、前記液体触媒における溶媒が触媒用の炭素数 1 ないし 8 のアルコールであることが好ましい。ここでは、入手の容易なイソプロパノール（イソプロピルアルコール）を溶媒として用いる。

## 【 0 0 4 0 】

すなわち、蛍光 X 線分析（XRF）用の液体試料容器（図 3 の試料ホルダ 11）に油試料 2 ml を採取し（ステップ 1）、酢酸ナトリウムを水に溶解させイソプロパノールで希釈した酢酸ナトリウム溶液 2 ml を液体触媒（試薬 A 液）として添加し（ステップ 2）、硝酸銀を水に溶解させイソプロパノールで希釈した硝酸銀溶液 2 ml を液体触媒（試薬 B 液）として添加し（ステップ 3）、攪拌して、浮遊する銀メルカプチドの硫黄化合物を生成させる（ステップ 4）。なお、酢酸ナトリウムや硝酸銀をいったん水に溶解させるのは、前述したのと同じ理由による。

## 【 0 0 4 1 】

次に、試料ホルダの底部の窓に下方から 1 次 X 線を照射して、硫化銀を含む銀化合物および銀を前記窓上に沈殿させるとともに、発生する蛍光 X 線の強度を測定する。ここで、試料に下方から 1 次 X 線を照射する、従来のいわゆる下面照射の蛍光 X 線分析装置（図 3 において、前処理用 X 線源 1 を取り去った装置）を用いる。すなわち、分析用 X 線源 5 を前処理用 X 線源として兼用し、硫黄の吸収端波長を含む X 線である 1 次 X 線 6 を試料ホルダ 11 の底部の窓 12 に下方から照射して、硫化銀を含む銀化合物および銀を窓 12 上に沈殿させるとともに（ステップ 5）、沈殿物から発生する S の蛍光 X 線 7 の強度を測定する（ステップ 6）。

## 【 0 0 4 2 】

なお、いつの時点での蛍光 X 線 7 の強度を採用するかについては、沈殿させながら測定して、強度が飽和した時点すなわち沈殿しつくした時点での測定強度を採用する方法や、より迅速に、1 次 X 線照射開始から所定の例えば 2 分後の測定強度を採用する方法がある。いずれの方法についても、標準試料を測定して検量線を作成する段階から一貫して行う。

## 【 0 0 4 3 】

図 6 は、第 2 実施形態の蛍光 X 線分析方法により、S の標準値がそれぞれ 0, 10, 25, 50, 100 p p b である 5 種の標準油試料を調製し、S 濃度を分析することにより、作成した検量線である。S が数 10 p p b レベルの極微量であるにもかかわらず、十分に直線性の高い検量線が作成できる。そして、灯油をイソプロピルアルコールで希釈して S 濃度を 30 p p b に調製したものを油試料として用意し、標準油試料と同様に第 2 実施形態の蛍光 X 線分析方法により、調製（前処理）したものを試料ホルダ 10 個分（ $n = 1 \sim 10$ ）作製し、前記検量線を適用して S 濃度を分析した結果を表 2 に示す。これによれば、 $\sigma$  値が 9.3240、CV 値が 26.48 と、S が 30 p p b（0.03 p p m）レベルの極微量であるにもかかわらず、十分な繰り返し精度が得られることが分かる。

## 【 0 0 4 4 】

【表 2】

試料名	灯油／イソプロピルアルコール希釈
n = 1	41.1
n = 2	26.9
n = 3	38.4
n = 4	35.2
n = 5	43.2
n = 6	18.7
n = 7	42.4
n = 8	31.4
n = 9	24.3
n = 1 0	50.5
ave	35.2
$\sigma$	9.3240
CV%	26.48
調製値(ppb)	30
測定日	2001/2/20

## 【0 0 4 5】

以上のように、第 2 実施形態の蛍光 X 線分析方法においても、油試料に含まれる S を抽出、沈降させて、濃縮するので、測定に十分な強度の蛍光 X 線が得られるが、前記第 1 実施形態の調製法とは異なり、試薬に含まれる S の除去および硫黄化合物以外の沈殿物の再溶解を行わない。また、従来の下面照射の蛍光 X 線分析装置を用いて、調製（前処理）のための X 線の照射と、調製された油試料の分析のための 1 次 X 線の照射を同時に行うことができる。したがって、迅速、簡単に 3 0 p p b 程度の極微量 S の分析ができる。

## 【0 0 4 6】

## 【発明の効果】

以上詳細に説明したように、本発明の油試料の調製法等によれば、油試料に含まれる S を沈降させて 1 0 ～ 3 0 p p b 程度の定量下限で蛍光 X 線分析すること

ができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の第 1 実施形態である蛍光 X 線分析用の油試料の調製法に用いる液体触媒の製造方法を示すフローチャートである。

【図 2】

本発明の第 1 実施形態である蛍光 X 線分析用の油試料の調製法を示すフローチャートである。

【図 3】

同調製法を用いて油試料に含まれる硫黄分を分析するための蛍光 X 線分析装置の一例を示す概略図である。

【図 4】

同調製法を用いて作成した検量線の一例である。

【図 5】

本発明の第 2 実施形態である蛍光 X 線分析方法を示すフローチャートである。

【図 6】

同分析方法を用いて作成した検量線の一例である。

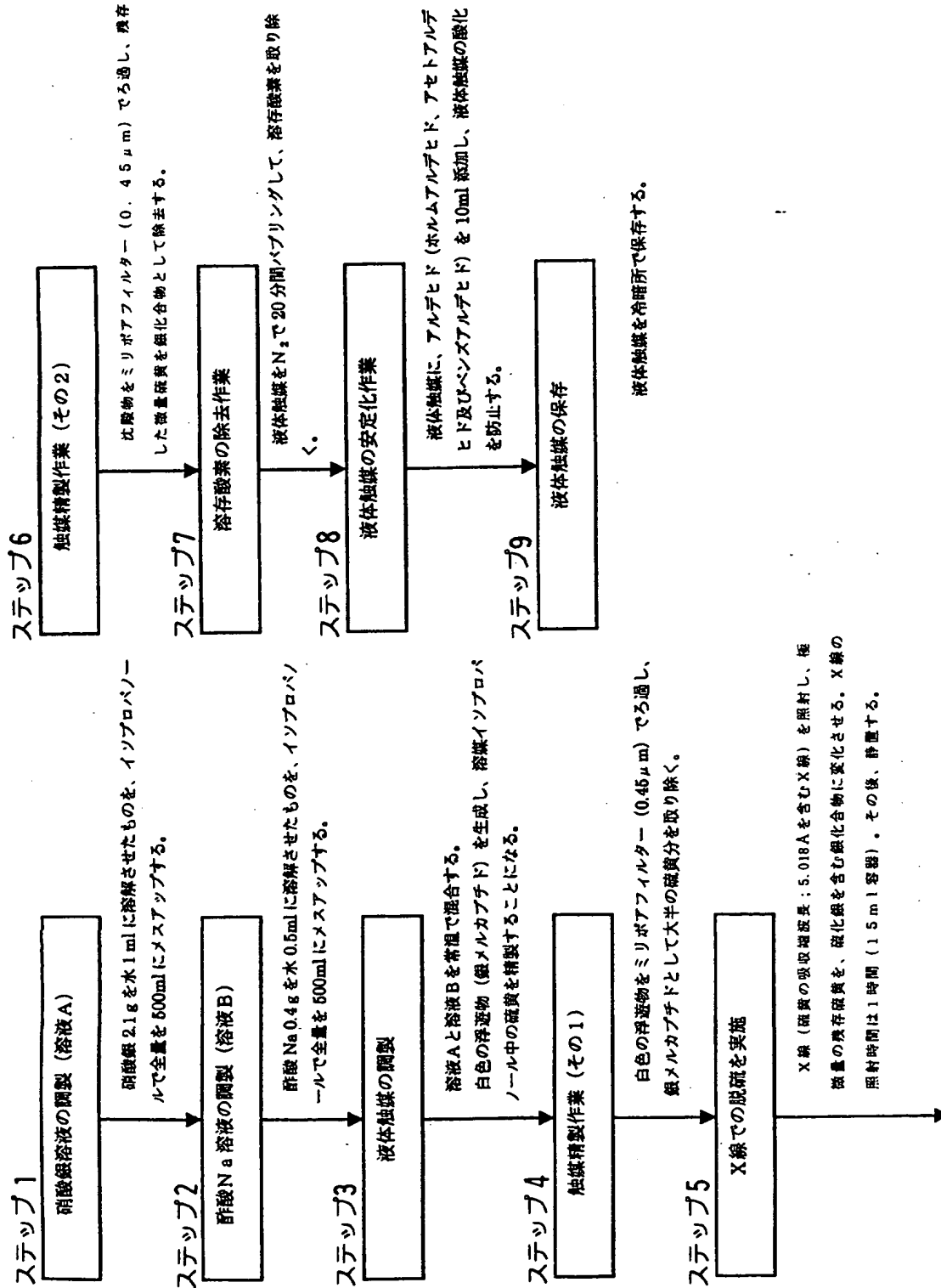
【符号の説明】

1 … 前処理用線源、 4 … 電磁波または粒子線、 5 … 分析用 X 線源、 6 … 1 次 X 線、 11 … 試料ホルダ、 12 … 試料ホルダの底部の窓、 15 … 液体触媒、 16 … 油試料、 17 … アンモニア、アルデヒドまたは硝酸、 18 … 硫化銀を含む硫黄化合物。

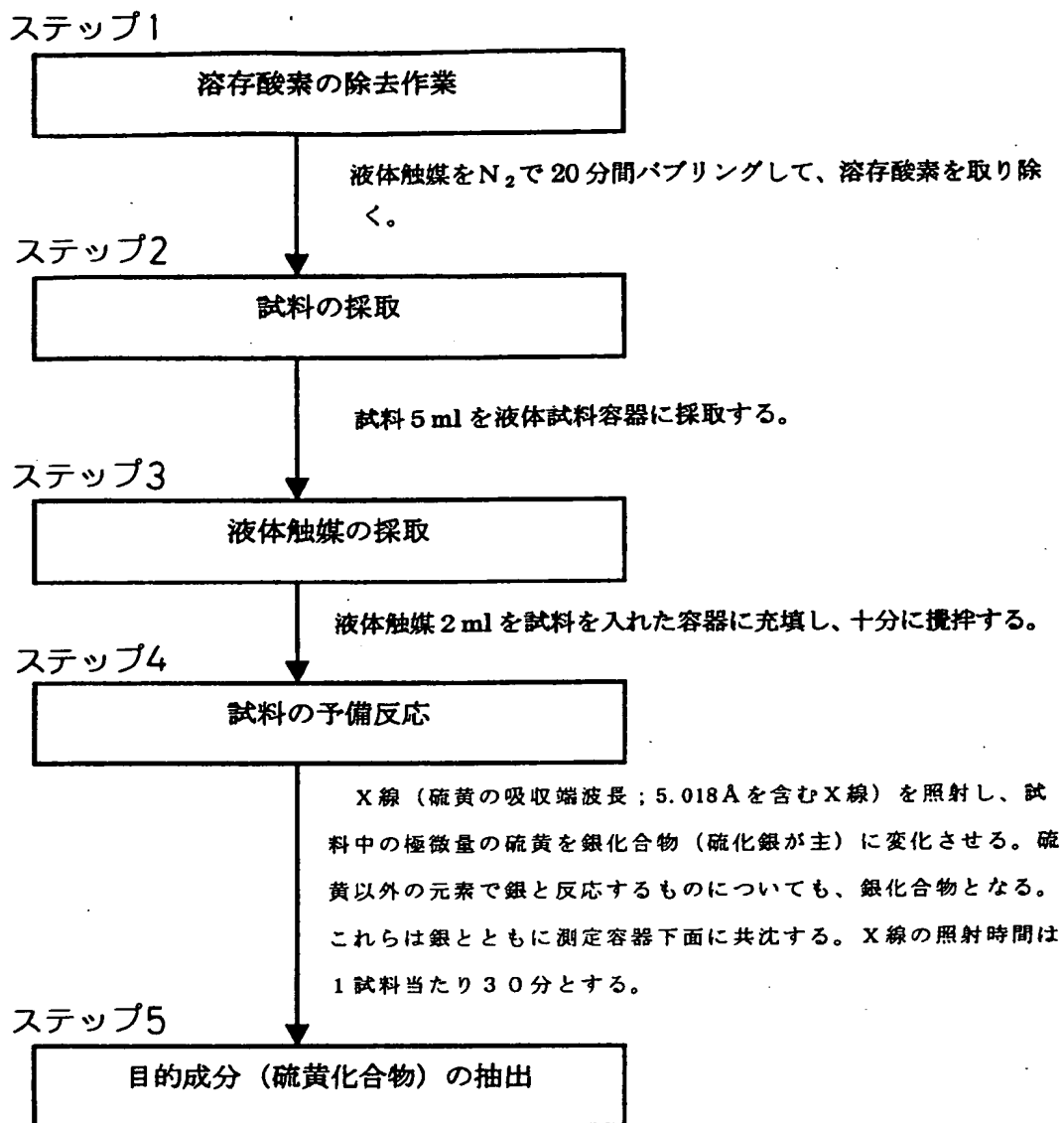
【書類名】

図面

【図 1】



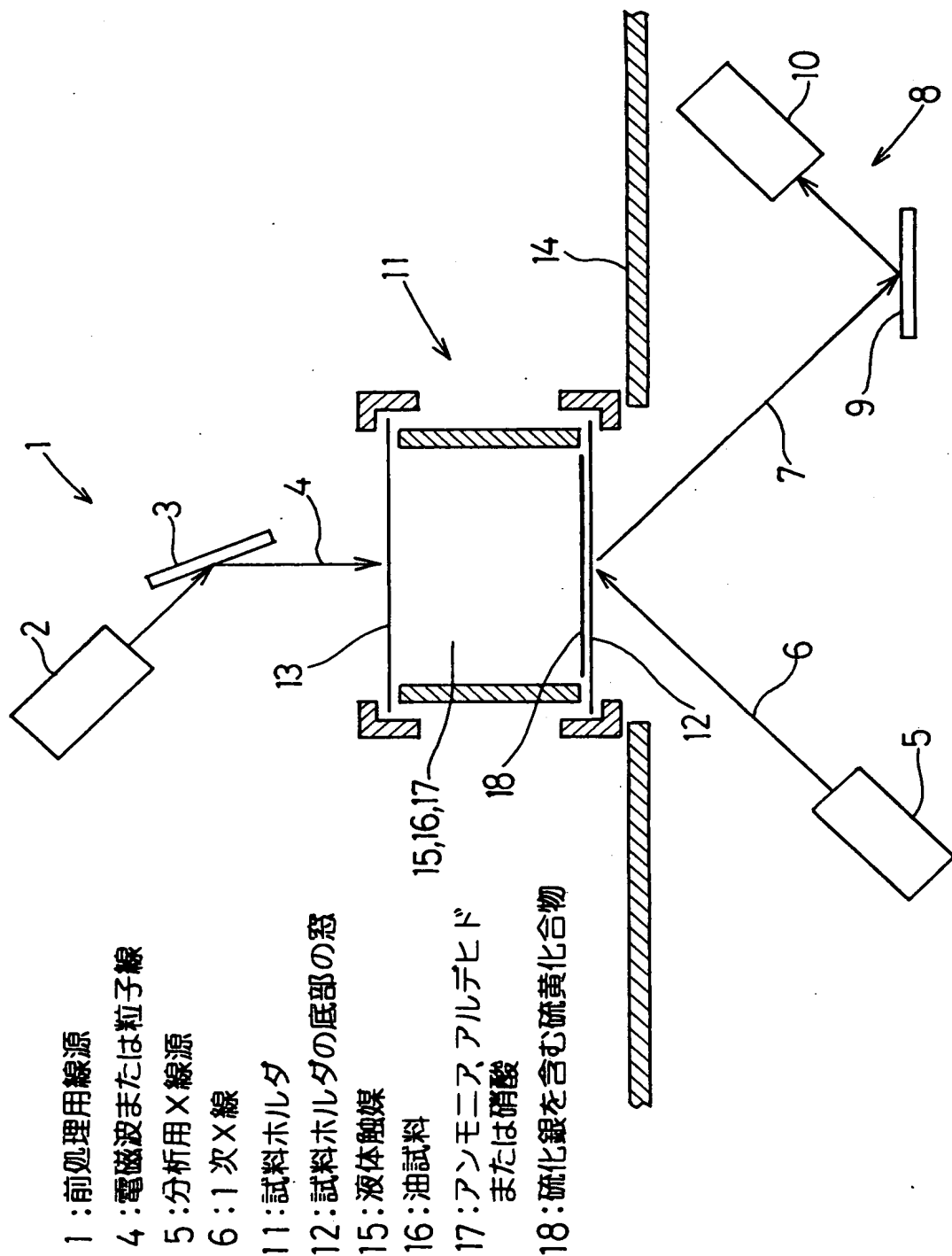
【図 2】



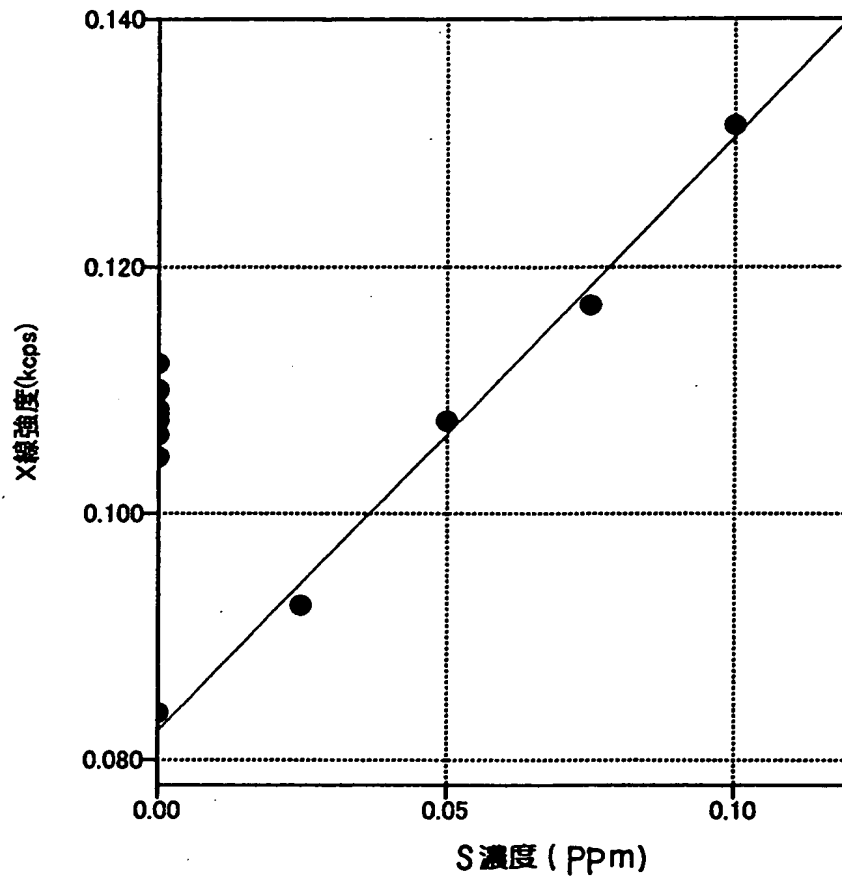
銀化合物および銀が共沈した状態では、散乱線の増加や、Sの特性X線の吸収が生じ、微量硫黄分析が困難である。そのために、試料にアンモニア、アルデヒドまたは硝酸を添加して、20時間程度恒温（30℃）状態で静置する。この操作で、目的成分以外の銀化合物および銀を溶解し、試料測定面から拡散除去する。



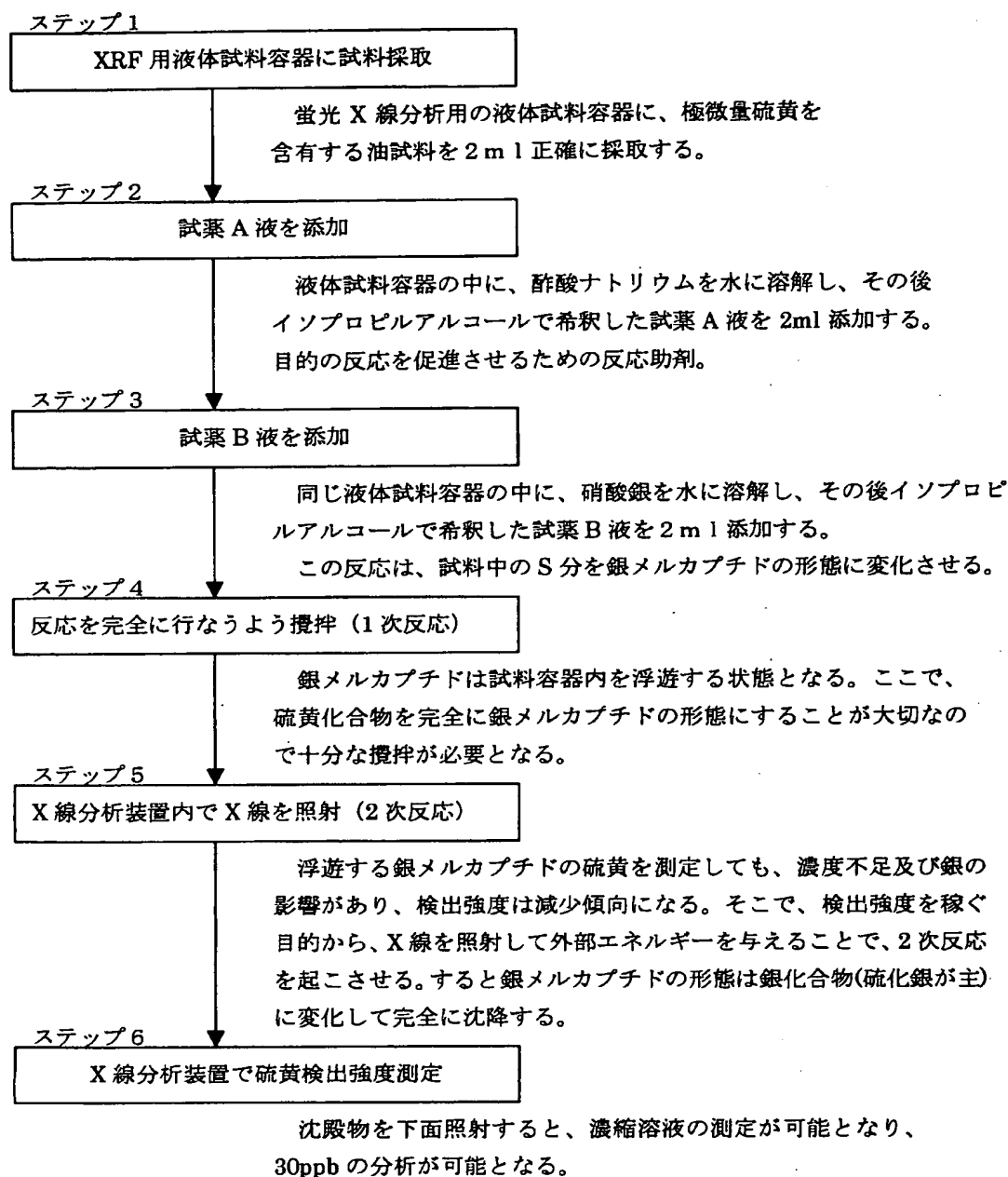
【図 3】



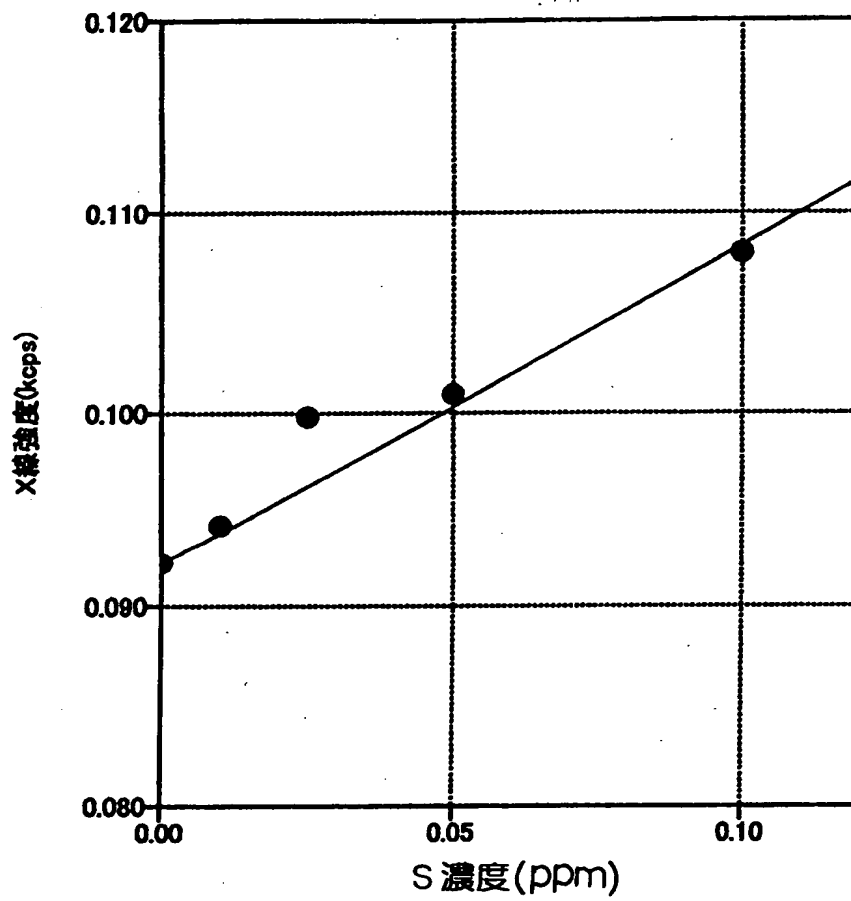
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】                      要約書

【要約】

【課題】    油試料に含まれる S を沈降させて 1 0 ～ 3 0 p p b 程度の定量下限で  
蛍光 X 線分析するための油試料の調製法等を提供する。

【解決手段】    S をほぼ完全に除去した液体触媒 1 5 を用いて、油試料 1 6 に含  
まれる S を、硫化銀を含む硫黄化合物 1 8 として抽出、沈降させて、濃縮する。

【選択図】                      図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 2 5 0 3 5 1 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 8 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府高槻市赤大路町 1 4 番 8 号  
氏 名 理学電機工業株式会社